

特開平7-109449

(43) 公開日 平成7年(1995)4月25日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平5-258080

(22) 出願日

平成5年(1993)10月15日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 榎田 年男

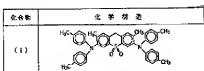
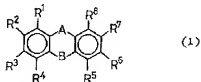
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ

ンキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素

(57) 【要約】 予(修正有)

【構成】 一対の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、一層以上が一般式1の化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。一般式1の化合物の具体例には化合物(1)がある。



【効果】 発光強度が大きく、繰り返し使用時での安定性の優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供出来る。

モイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ブチルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、プロポキシカルボニルアミノ基、ブトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニル基、2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ基、2-(2-エトキシエトキシ)エチルチオ基、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルチオ基等であるが、これらの置換基に限定されるものではない。ここで、置換アミノ基の置換基に、さらにいずれの置換基を有していても良い。

【0011】本発明に用いる一般式〔1〕の化合物の置換原子または置換基の種類、数、および位置は特に限定されるものではない。

【0012】本発明の一般式〔1〕の化合物は、一般には、一般式〔1〕の基本骨格を持つ化合物に、ハロゲン等を置換基として持つ誘導体化合物を、窒素雰囲気下、有機溶媒中または無溶媒で、塩基および触媒の存在下で、所定の温度、所定の時間反応させて得ることが出来

る。

【0013】一般式〔1〕の化合物の合成で用いられるハロゲン置換基は、塩素、臭素、沃素等が挙げられ、特にアミノ基に対する置換が容易である。本発明で使用される塩基は、炭酸カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのような無機塩基、ピリジン、ピコリン、トリエチルアミン、N-メチルピロリジン、1,5-ジアザビシクロ〔5,4,0〕ウンデセン(DBU)のような有機塩基が挙げられる。本発明で使用される触媒は、銅粉、酸化銅、ハロゲン化銅、硫酸銅等が挙げられる。本発明で使用される溶媒は、原料を溶解して、反応を行なわせることが出来るものであればいずれのものでも良い。例えば、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒が挙げられる。酸触媒は、濃硫酸、p-トルエンスルホン酸、ポリリン酸、 TiCl_4 、 AlCl_3 、ポリエチレンスルホン酸等が挙げられる。還元剤としては、 Zn 、 Sn 、 H_2/Pt 、 H_2/Pd 、 H_2/Ni 等が挙げられる。

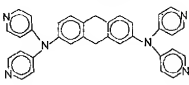
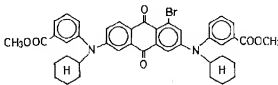
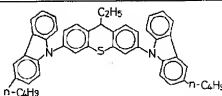
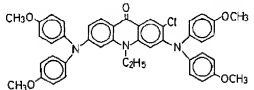
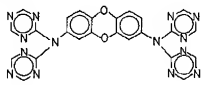
【0014】以下に、本発明の化合物の代表例を、表1に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

【0015】

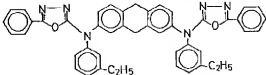
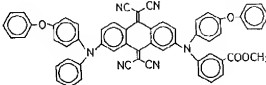
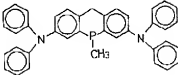
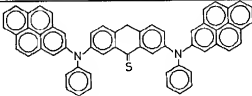
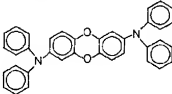
【表1】

化合物	化 学 構 造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	

【0016】

化合物	化 学 构 造
(6)	
(7)	
(8)	
(9)	
(10)	

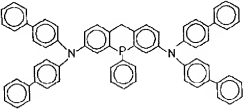
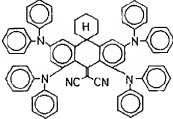
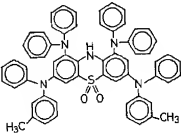
【0017】

化合物	化 学 构 造
(11)	
(12)	
(13)	
(14)	
(15)	

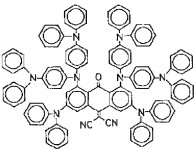
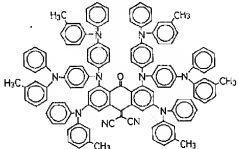
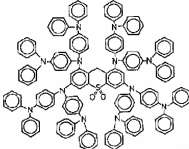
【0018】

化合物	化学构造
(16)	
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

【0019】

化合物	化 学 结 构
(2 1)	
(2 2)	
(2 3)	

【 0 0 2 0 】

化合物	化学構造
(24)	
(25)	
(26)	

【0021】図1～3に、本発明で用いられる有機EL素子の模式図の一例を示した。図中、一般的に電極Aである2は陽極であり、電極Bである6は陰極である。また、(電極A/発光層/電子注入層/電極B)の層構成で積層した有機EL素子もあり、一般式【1】の化合物は、この素子構成においても好適に使用することが出来る。一般式【1】の化合物は、強い発光と大きなキャリア輸送能力を合わせもっているため、正孔注入層3、発光層4、電子注入層5のいずれの層においても、発光物質、発光補助剤、キャリア輸送物質として使用できるが、正孔注入層もしくは発光層に使用することがさらに望ましい。

【0022】図1の発光層4には、必要があれば、本発明の一般式【1】の化合物に加えて、発光物質、発光補助剤、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を使用することもできる。図2の構造は、発光層4と正孔注入層3を分離している。この構造により、正孔注入層3から発光層4への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光効率のためには、発光層に使用される発光物質自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子輸送輸

送材料を添加して発光層を電子輸送性にするのが望ましい。

【0023】図3の構造は、正孔注入層3に加えて電子注入層5を有し、発光層4での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機EL素子を多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。図2および図3の素子においても、必要があれば、発光物質、発光補助剤、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を組み合わせ使用することが出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。

【0024】有機EL素子の陽極に使用される導電性物質としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NES A基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが好適であ

り、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテチウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0025】有機EL素子では、効率良く発光させるために、2で示される電極Aまたは6で示される電極Bのうち、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板1も透明であることが望ましい。透明電極は、上記した導電性物質を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光を取り出す電極は、光透過率が10%以上になることが望ましい。

【0026】基板1は、機械的、熱的強度を有し、透明なものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。

【0027】本発明に係る有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度を得られない。通常の膜厚は10nmから10μmの範囲であり、好ましくは100オングストロームから2000オングストロームの範囲である。

【0028】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロフォルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させた液を使用して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等の絶縁性樹脂、ポリN-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。

【0029】本有機EL素子は、発光層、正孔注入層、電子注入層において、必要があれば、一般式【1】の化合物に加えて、公知の発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料を使用することもできる。

【0030】公知の発光物質または発光物質の補助材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロン、クリセン、フルオレゼン、ペリレン、フタロペリレン、ナフトロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフトロペリノン、ジ

フェニルプタジェン、テトラフェニルプタジェン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンキザリン、ビスチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシ、アミノキノリン、イミン、ジフェルエチレン、ビニルアントラセン、ジアニノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナリドロン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0031】正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン系化合物、ナフトロシアン系化合物、ボルフラニン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラジリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、プタジェン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0032】電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェルエチノン、チオピラジニオキシド、オキサジアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フルオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔輸送材料に電子受容物質を、電子輸送材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0033】図1、2および3に示される有機EL素子において、本発明の一般式【1】の化合物は、いずれの層に使用することができ、一般式【1】の化合物の他に、発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料および電子輸送材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られる有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。以上のように、本発明では有機EL素子に一般式【1】の化合物を用いたため、発光効率と発光輝度を高くできた。また、この素子は熱や電圧に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度を得られ

るため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光素子として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

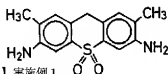
（合成例）

化合物（1）の合成方法

フラスコ中に、化合物（27）を4.20g、p-ヨードトルエンを13.08g、苛性カリを26.16gおよび硫酸銅五水和物を0.05g入れて、窒素雰囲気下で190℃で12時間反応させた。反応終了後、60℃まで冷却し、酢酸エチルで希釈してろ過した。ろ液を減圧下で濃縮して得た残渣を、トルエンから再結晶して黄色粉末の化合物（1）を8.9g得た。

【0035】

【化3】



【0036】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物（1）の発光層を、真空蒸着法により膜厚500オングストロームで形成して、有機EL素子を作製した。発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図1に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10Vで 53 cd/m^2 の発光が得られた。

【0037】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物（9）をクロロホルムに溶解分散させ、スピコーティング法により発光層を形成して、500オングストロームの膜厚の発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図1に示す構成の有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10Vで 42 cd/m^2 の発光が得られた。

【0038】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物（18）、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、ポリ-N-ビニルカルバゾールを3:2:5の比率でクロロホルムに溶解分散させ、スピコーティング法により1000オングストロームの膜厚の発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金

で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図1に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10Vで 130 cd/m^2 の発光が得られた。

【0039】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して、300オングストロームの膜厚の正孔注入層を得た。次いで、真空蒸着法により化合物（1）の膜厚500オングストロームの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図2に示す有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧10Vで約 200 cd/m^2 の発光が得られた。この結果から、本発明の化合物は電子輸送をする発光物質であることが解る。

【0040】実施例5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物（1）を真空蒸着して、300オングストロームの膜厚の正孔注入層を得た。次いで、トリス（8-ヒドロキシノリ）アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚500オングストロームの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図2に示す有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧10Vで約 410 cd/m^2 の発光が得られた。

【0041】実施例6

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚300オングストロームの正孔注入層を得た。次いで、真空蒸着法により化合物（14）の膜厚200オングストロームの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により[2-(4-tert-butylphenyl)-5-(2-phenyl)-1,3,4-oxadiazole]の膜厚200オングストロームの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚1500オングストロームの電極を形成して図3に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10Vで約 190 cd/m^2 の発光が得られた。

【0042】本実施例で示された全ての有機EL素子について、 1 mA/cm^2 で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するもので

はない。

【0043】

【発明の効果】本発明により、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用了有機EL素子の概略構造を表す断面図

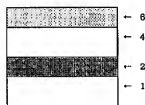
【図2】実施例で使用了有機EL素子の概略構造を表す断面図

【図3】実施例で使用了有機EL素子の概略構造を表す断面図

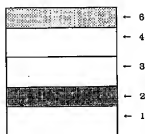
【符号の説明】

1. 基板
2. 電極A
3. 正孔注入層
4. 発光層
5. 電子注入層
6. 電極B

【図1】



【図2】



【図3】

